

PCT/JP 00/03048

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

12:05:00
REC'D 26 MAY 2000
WIPO PCT

EKV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月26日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第146943号

出願人
Applicant(s):

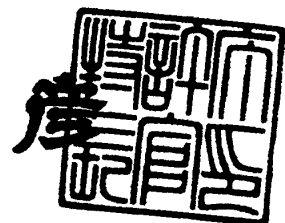
日揮株式会社
三菱瓦斯化学株式会社
伊藤忠商事株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094424

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2495

【提出日】 平成11年 5月26日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C10L 03/08
C01B 03/02
C07C 01/20
C07C 09/04
B01J 23/46

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県半田市州の崎 2 - 1 1 0 日揮株式会社衣浦研究所内

【氏名】 石垣 慎也

【発明者】

【住所又は居所】 ~~愛知県半田市州の崎~~ 2 - 1 1 0 日揮株式会社衣浦研究所内

【氏名】 山田 伸広

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内

【氏名】 増子 芳範

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区みなとみらい 2 - 3 - 1 日揮株式会社内

【氏名】 吉見 昭司

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜新割 1 8 2 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

【氏名】 米岡 幹男

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

【氏名】 橋本 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 - 5 - 2 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 石和田 彰

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区北青山 2 - 5 - 1 伊藤忠商事株式会社内

【氏名】 大塚 壽

【特許出願人】

【識別番号】 000004411

【氏名又は名称】 日揮株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000147

【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072350

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯阪 泰雄

【電話番号】 045(212)5517

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043041

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 都市ガスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジメチルエーテルを原料とし、これを蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させることを特徴とする都市ガスの製造方法。

【請求項 2】 前記改質時に存在させるスチームの量を（スチーム／ジメチルエーテル）のモル比で示して、10／1 から 0.5／1 までの範囲内とする請求項 1 に記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 3】 前記改質時における温度を 200℃ から 600℃、好ましくは 250℃ から 550℃ までの範囲内とする請求項 1 または請求項 2 に記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 4】 前記改質を、多段に設置した断熱型固定床式反応器に対し、スチームの存在下に

- ① ジメチルエーテルを直列的に供給し、かつ各段の間で冷却手段を通過させる直列的な供給
 - ② ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給
- の何れかによってジメチルエーテルを供給して行う

請求項 1 から請求項 3 までの何れかに記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 5】 前記改質を、流動層反応器または多管式反応器によって行う請求項 1 から請求項 3 までの何れかに記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 6】 前記改質を施した後に、副生している二酸化炭素を除去する請求項 1 から請求項 5 までの何れかに記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 7】 前記二酸化炭素の除去を、

- ① アルカノールアミン水溶液または熱炭酸カリウム水溶液による吸収
 - ② 圧力スイング法による吸着
 - ③ 分離膜による選択的な分離
- の内の何れかの方法によって行う

請求項 6 に記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 8】 前記二酸化炭素の除去前または除去後に、副生している水素、一酸化炭素および二酸化炭素をメタン化させる

請求項 1 から請求項 7 までの何れかに記載の都市ガスの製造方法。

【請求項 9】 生成する前記ガスに原料のジメチルエーテルの一部を増熱剤として添加する

請求項 1 から請求項 8 までの何れかに記載の都市ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は都市ガスの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、原料としてジメチルエーテルを使用し、メタンを主成分として含む都市ガスを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、主要都市における都市ガスは液化天然ガス（LNG）を気化して製造されている。しかし、LNGを原料とする場合には、受入れたLNGを -162°C 以下の極低温に保つ貯蔵設備、および都市ガス等にするための気化設備を必要とするので、LNGを原料とする燃料ガスの製造は中小の規模の事業には適していないこと、またLNGは、近い将来、資源的な逼迫が予想されていることから、LNG以外の原料を使用する都市ガスないしは代替天然ガス（SNG）が望まれており種々の製造方法が提案されている。

【0003】

① 炭化水素を原料とする方法

例えば液化石油ガス（LPG）、ナフサ、その他の炭化水素を原料とする方法であり、特公昭62-51134号公報にはニッケル、セリウム、およびアルミナを含む触媒によって炭素数2～14の炭化水素のスチーム改質を行い、メタン（ CH_4 ）を主成分として水素（ H_2 ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、一酸化炭素（ CO ）を含むガスを製造する方法が開示されている。そのほか、特開昭55-1

4 4 0 8 9 号公報にはルテニウムを含む触媒によって重質炭化水素のスチーム改質を行いメタンを主成分とするガスを製造する方法、特開昭 6 2 - 1 7 0 0 3 号公報にはルテニウムを含む触媒に脱硫された炭化水素を接触させてスチーム改質を行いメタンを主成分とするガスを製造する方法が開示されている。

【 0 0 0 4 】

② アルコールを原料とする方法

例えばメタノール (CH_3OH) またはメタノールと水 (H_2O) との混合物を原料とする方法であり、特公昭 5 7 - 2 4 8 3 5 号公報にはルテニウムを含む触媒にメタノールまたはメタノールと水との混合物を接触させてメタン、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を含むガスを生成させ、次いで水素および一酸化炭素をメタン化させて高発熱量ガスを製造する方法が開示されている。また、特開昭 6 2 - 1 5 6 1 9 6 号公報には、ルテニウムおよびランタンを必須成分として含む触媒にメタノールまたはメタノールと水との混合物を接触させて一段でメタンを製造する方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

また、特開平 1 - 2 3 4 4 9 9 号公報には、反応器出口ガスを一部循環し、反応器出口ガスから熱回収された液相のメタノールおよび水を循環ガスと直接接触させて、効率よく蒸発させる方法が開示され、特開平 1 - 3 0 4 1 8 4 号公報には、アルコールと水蒸気を反応させて、反応生成ガス中の炭酸ガスを液相アルコールを用いて分離する方法が開示されており、特開平 3 - 1 2 3 7 3 7 号公報には、内部で反応熱を回収して原料の蒸発、予熱を行わせる反応器形式が開示されている。

なお、本願のジメチルエーテルを原料とする都市ガスの製造方法についての先行技術は見出せない。

【 0 0 0 6 】

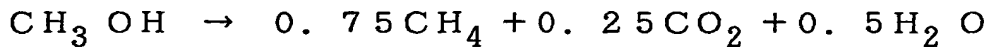
【発明が解決しようとする課題】

上記の①の炭化水素を原料とする方法は、ナフサをはじめとする炭化水素に、硫黄が含まれているので脱硫設備および水添脱硫用水素の供給とリサイクル設備を必要とする。更には、脱硫工程で生成する硫化水素中の硫黄は一般的には硫化

亜鉛として固定されているが、硫化亜鉛は分解、再利用が困難なために産業廃棄物とせざるを得ず、将来的に問題を残している。

【0007】

②のアルコールを原料とする方法は、多くの場合に原料としてメタノールが使用されるが、メタノール製造用の触媒が硫黄に弱くメタノールは製造の時点で既に脱硫されているので、メタノールから都市ガスを製造するに際しては新たに脱硫設備を必要とせず、その点では①の炭化水素を原料とする方法よりは優れている。しかし、メタノールからの都市ガスの製造は理論的には次式に示すような反応によって行われる。



すなわち、1モルの CH_3OH に含まれる炭素原子(C)のうちの75モル%が CH_4 に転化され25モル%が CO_2 に転化される。この時、同時に0.5モルの H_2O (メタノールの重量の28%に相当する水)を発生するが、原料の輸送という観点からは燃料にならない水を運んでいることになるので効率的でなく、また、都市ガスの製造に際してメタノールを蒸発させる時にその水に対応する分も蒸発させることになるので、熱エネルギーを不必要に消費することになる。また、都市ガスとする場合には増熱剤として液化石油ガスが別途に必要となる。

【0008】

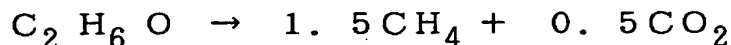
本発明は上述の問題に鑑みてなされ、原料に硫黄成分が含まれず、従って脱硫設備等の設置を必要とせず、極低温の貯蔵設備も不要であり、また原料の輸送効率がよく、原料を蒸発させるに際しても余分なエネルギーを必要とせず、更には増熱剤として別途に液化石油ガスを必要としない、中小規模の事業化にも適した都市ガスの製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は請求項1の構成によって解決されるが、その解決手段を説明すれば、請求項1の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテル(CH_3OCH_3 、別な表示として $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)を原料とし、これを蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させる製造方法である

。原料のジメチルエーテルは、メタノールを主成分とするアルコール類および／または水を含む粗ジメチルエーテルであってもよい。このような都市ガスの製造方法は、理論的には次式に示す反応によって行われる。



なお、共存させるスチームは反応系の温度上昇を抑制するためのものである。

上記の反応式から明らかなように、1モルの $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ に含まれるCのうちの75モル%が CH_4 に転化され、25モル%が CO_2 に転化されることは上述のメタノールを原料とする場合と同様であるが、 H_2O を生成しないので原料輸送の点で効率がよく有利であるほか、製造に際しての蒸発時に熱エネルギーを不必要に消費させない。

【0010】

請求項1に従属する請求項2の都市ガスの製造方法は、改質時に存在させるスチームの量を（スチーム／ジメチルエーテル）のモル比で示して、10／1から0.5／1までの範囲内とする製造方法である。必要な量のスチームは通常的には外部から反応系へ導入することによって確保されるが、原料のジメチルエーテルに水が含まれている場合には、その量によっては外部から導入するスチームは不要になる。このような都市ガスの製造方法は反応系の温度上昇の抑制に共存させるスチーム量を制限し熱エネルギーの消費を抑制する。請求項1に従属する請求項3の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質時における温度を200℃から600℃、好ましくは250℃から550℃までの範囲内とする製造方法である。このような都市ガスの製造方法は反応系の過度な温度上昇による触媒の劣化を防ぎ、改質を円滑に進行させる。

【0011】

請求項1に従属する請求項4の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質を、多段に設置した断熱型固定床式反応器に対し、スチームの存在下に

- ① ジメチルエーテルを直列的に供給し、かつ各段の間で冷却手段を通過させる直列的な供給
- ② ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給

の何れかによってジメチルエーテルを供給して行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は、断熱型固定床式反応器を使用する場合の改質反応の発熱による反応系の過度な温度上昇を抑制し、改質を円滑に進行させる。

請求項 1 に従属する請求項 5 の都市ガスの製造方法は、ジメチルエーテルの改質を単段または多段に設置した流動層反応器または多管式反応器によって行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は簡素な装置構成によって反応系の過度な温度上昇を防ぎ得る。

【0012】

請求項 1 に従属する請求項 6 の都市ガスの製造方法は、改質を施した後に、副生している二酸化炭素を除去する製造方法である。このような都市ガスの製造方法は不燃性ガスを含まない高発熱量のガスを与える。

請求項 6 に従属する請求項 7 の都市ガスの製造方法は、二酸化炭素の除去を、

- ① アルカノールアミン水溶液または熱炭酸カリウム水溶液による吸収
- ② 圧カスイング法による吸着
- ③ 分離膜による選択的な分離

のうちの何れかの方法によって行う製造方法である。このような都市ガスの製造方法は改質されたガスから二酸化炭素を確実に除去する。

【0013】

請求項 1 に従属する請求項 8 の都市ガスの製造方法は、二酸化炭素を除去する前または除去した後に、副生している水素、一酸化炭素、および二酸化炭素をメタン化させる製造方法である。このような都市ガスの製造方法は生成される改質ガスの発熱量を更に増大させる。

請求項 1 に従属する請求項 9 の都市ガスの製造方法は、生成されるガスに原料として用いているジメチルエーテルを増熱剤として添加する製造方法である。このような都市ガスの製造方法は、液化石油ガスなど他の増熱剤と比べて特別な貯蔵供給設備を必要とせず燃料ガスの発熱量を規格に整合するように調整することを可能ならしめる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の都市ガスの製造方法は、上述したように、ジメチルエーテルを原料として蒸発させ、スチームの存在下に触媒に接触させて改質し、主としてメタンを含むガスを生成させる製造方法である。

【0015】

従来、ジメチルエーテルは一旦メタノールを製造し、そのメタノールを脱水して製造されてきたが、近年では、次式で示すように、水素と一酸化炭素とから直接に製造されるようになっている。



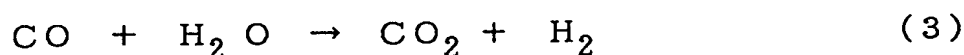
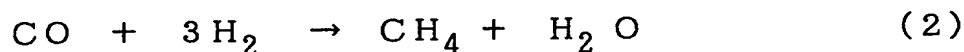
そして、この反応では、 H_2O （水）以外に CH_3OH （メタノール）が副生されることもある。本発明においては原料として純ジメチルエーテルのほか、メタノールを主成分とするアルコール類および／または水を含む粗ジメチルエーテルも使用される。メタノールと同様、ジメチルエーテルには硫黄成分が含まれないので、都市ガス化に際して脱硫設備は必要でない。また、ジメチルエーテルの沸点は -25.1°C でありLPGと同程度であるので、LNGに要したような極低温の貯蔵設備は必要でない。

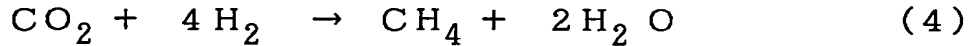
【0016】

ジメチルエーテルをスチームの存在下に触媒に接触させ改質するに際しては如何なる方法を採用してもよいが、従来、炭化水素の改質用として知られている触媒、例えば前述の特開昭62-17003号公報に記載のルテニウム（Ru）を含む触媒や、特公昭62-51134号公報に記載のニッケル（Ni）、セリウム（Ce）、アルミナ（ Al_2O_3 ）を含む触媒を使用し、 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度でジメチルエーテルを接触させることにより、前述したように次式（1）で示す反応によって、主としてメタンを含むガスを生成させることができる。



しかし、実際には式（1）で生成する CH_4 、 CO_2 のほかに H_2 、 CO も生じて、次式（2）、（3）、（4）に示すような反応も同時に進行する。





従って、ジメチルエーテルを触媒に接触させ改質して得られるガスには、 CH_4 を主体とし、それ以外に、 H_2 、 CO 、 CO_2 および H_2O が含まれる。そして、改質ガスの組成は反応温度、使用する触媒の種類等によって異なるが、 H_2O を除く組成は凡そ CH_4 が 50～70%、 CO_2 が 20～25%、 H_2 が 10～30%、 CO が 0～3% の範囲にある。

【0017】

なお、前記の改質ないしは後述のメタン化反応においてニッケルを含む触媒を使用する場合には一般的には事前に水素による還元処理を必要とするので LPG から都市ガスを製造する場合と同様に水素の供給設備を必要とするが、LPG の場合におけるような脱硫用ではないので簡易なもので充分であり、また水素のリサイクル設備も必要としない。また近年では部分還元安定化されて事前の水素還元を必要としない触媒も市販されており、水素供給源は必ずしも必要でない。

【0018】

式(1)の改質反応は激しい発熱反応であり、それによって反応系の温度が過度に上昇すると、式(1)の改質反応は化学平衡的に右辺へ進行しなくなる。そのほか、次式で示すようにエチレン(C_2H_4)を生成する副反応が生起する怖れもあり、エチレンは触媒上に樹脂状物を析出させて改質反応を阻害する。



従って、反応系を適切に冷却して反応温度を上記の温度範囲内に制御することが望ましい。なお、本発明ではジメチルエーテルの改質にスチームを共存させるが、スチーム共存の主たる目的は反応系の温度上昇の抑制である。しかし、スチームの共存は、都市ガス製造のプロセスをトータル的に見た場合、スチームの加熱、冷却に余分な熱エネルギーを要し、その点では負の効果を与える。従って、共存させる場合のスチーム量は、(スチーム/ジメチルエーテル)のモル比で示して、10/1を越える量のスチームは経済的でなく、10/1以下の比にすることが好ましい。更には5/1以下とすることが一層好ましいが、0.5/1よりも小さい値にすると反応系の温度上昇の抑制が困難になる。スチームの使用量と反応系の温度制御の容易さとを勘案して、上記のモル比は1/1～2/1の範囲

程度とするのが最も好ましい。

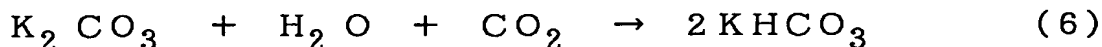
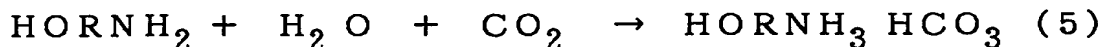
【0019】

ジメチルエーテルを触媒と接触させて改質する反応に使用する反応器としては、内部冷却手段を持たない断熱型固定床式反応器を使用することが可能である。その場合、反応温度を所定の範囲に維持するための特別の配慮が必要となる。例えば触媒を充填した断熱型固定床式反応器を多段に配置して、スチームの存在下に、①ジメチルエーテルを直列的に供給すると共に各段の間において冷却手段を通過させる直列的な供給、または②ジメチルエーテルを分割してその一部を直列的に供給すると共に、残部を後段側へ並列的に供給する複合的な供給を行なうなどである。そのほか、多孔性の分散板の上部に配される流動床上の粉体状の触媒に下方から原料ガスを導入して触媒の流動層を形成させ、かつ内部冷却手段によって触媒を冷却し得るようにした流動層反応器、ないしは多数本の反応管内に触媒を充填し、反応管の外側となるジャケットには冷却用媒体を流すようにした多管式反応器を使用すれば、反応器を単段に設置しても十分な冷却が可能である。これら流動層反応器や多管式反応器を使用する場合においても、反応系にスチームを共存させることにより反応温度の制御が容易化されることは勿論である。

【0020】

ジメチルエーテルを改質した後、生成したガスに含まれている不燃性の二酸化炭素の除去が行われる。二酸化炭素の除去は如何なる方法で行ってもよいが、実績のある次に示す方法の何れかが好適に採用される。

- ① アルカノールアミン (HORNH_2) 水溶液または熱炭酸カリウム (K_2CO_3) 水溶液による吸収



何れの反応も可逆であり、吸収液の再生が可能である。

- ② 圧カスイング法による吸着

シリカゲル、モレキュラーシーブ、活性炭などに高压下に CO_2 を吸着させ常圧下または減圧下に CO_2 を脱着させる。

- ③ 分離膜による選択的な分離

CO_2 の透過係数が大きい膜、例えばポリイミド膜、セルロースエステル膜、ポリスルホン膜等によって、 CH_4 と CO_2 との混合ガスから CO_2 のみを選択的に分離し得る。

【0021】

二酸化炭素の除去のほか、好ましくは、副生し含まれている一酸化炭素、水素および二酸化炭素に対して前述の式(2)、(4)によるメタン化を施し発熱量の増大化が行われる。この CO 、 CO_2 、 H_2 のメタン化には前述の特公昭57-24835号公報に記載されているニッケルやコバルト(Co)を含む触媒やルテニウム(Ru)を含む触媒のほか、特公昭63-8810号に開示されているアルミナとニッケルと酸化バリウム(BaO)を含む触媒が好適に使用される。なお、メタン化は二酸化炭素の除去前または除去後の何れに行ってもよく、その順序は問わない。

【0022】

更には、生成し得られるガスに原料のジメチルエーテルを増熱剤として添加してもよく、都市ガスに規格として発熱量の数値が設定されている場合には、その値に応じ得るように増熱剤の量を設定して添加し、発熱量を調整することができる。ジメチルエーテルは気体状態または液体状態の何れであってもよく、液体状態の場合には気化装置を通して添加する。

【0023】

ジメチルエーテルを原料として都市ガスを製造する場合の諸特性をメタノールを原料とする場合と比較して表1に示した。

【0024】

【表 1】

燃料ガス製造上の諸特性の比較

原 料	ジメチルエーテル	メタノール
理論反応式	$C_2H_6O \rightarrow 1.5CH_4 + 0.5CO_2$	$CH_3OH \rightarrow 0.75CH_4 + 0.25CO_2 + 0.5H_2O$
反応発熱量、(kcal/mol原料)	30.8	17.7
蒸発潜熱、(kcal/mol原料)	5.14	8.43
液体密度、(kg/m ³ 輸送液)	668	790
貯蔵密度、(kmol/m ³ 輸送液)	14.5	24.7
メタンの理論生成量、 (Nm ³ メタン/ m ³ 輸送液)	488	415

【0025】

表1から明らかなように、メタノールに比べてジメチルエーテルの蒸発潜熱は小さく、気化させるに要する熱エネルギーは小さくて済む。また、輸送する液体原料の単位体積当りのメタンの理論生成量はジメチルエーテルの方が大であり、その点で優れていることが分かる。更には、改質時の発熱量もジメチルエーテル

の方が大であり、その熱を回収して原料ジメチルエーテルの蒸発や加熱に有効に使用することができる。このように都市ガス製造の原料としてジメチルエーテルを使用することのメリットは大きい。

【0026】

以下、本発明の実施の形態による都市ガスの製造方法を図面を参照して説明する。なお、以降、ジメチルエーテルはDMEと略記する。

【0027】

(第1の製造フロー例)

図1は実施の形態の第1の製造フロー例を示す図であり、改質反応には断熱型固定床式反応器が二段に設置されている。図1において、DME貯槽11からポンプ11Pによって配管1aへ抜き出されるDMEは熱交換器12aにおいて気化され、配管1bを経て加熱炉13の底部へ導入される。一方、水貯槽14からポンプ14Pによって抜き出される水は配管1cを経て加熱炉13へ送られるが、配管1cが加熱炉13内を通過する部分1dにおいてスチーム化され、DMEの配管1bの途中へ導かれて合流される。すなわち、DMEは外部スチームと共に加熱炉13の底部へ導入されて加熱された後、配管1eを経て、内部冷却手段を備えていない断熱型固定床式反応器である第1改質反応器15Aへ導かれ、内部に充填されている触媒と接触して、前述の式(1)、(2)、(3)、(4)に示す反応を生じ改質される。

【0028】

第1改質反応器15Aから配管1fを経て導出されるガスは途中の冷却器15ARにおいて中間的に冷却され、次いで配管1gを経由して、同じく断熱型固定床式反応器である第2改質反応器15Bへ導入され、第1改質反応器15Aと同様な改質反応が追加的に行われる。そして第2改質反応器15Bから配管1kへ導出される改質ガスは途中に設けられた冷却器15BRによって冷却されてメタン化反応器16へ導かれる。

【0029】

以上のように、DMEをスチームと共に第1改質反応器15Aと第2改質反応器15Bとへ直列的に供給して2段に反応させているのは、前述したように、改

質反応が発熱反応であり、その発熱によって反応系の温度が過度に上昇すると式（１）に示すDMEの改質反応が化学平衡的に右辺へ進行しなくなるほか、温度上昇によって触媒表面への樹脂状物の付着や、触媒の種類によってはシンタリングを生じて触媒の活性が低下するので、これらを防ぐためである。勿論、改質反応器を三段以上に配置してもよい。なお、図１においては、改質反応時に外部スチームを共存させた例を示しているが、原料のDMEに十分な量の水が含まれる場合は図１から水貯槽１４、水ポンプ１４P、配管１c、１dを取り外して、外部からスチームを導入しない製造フローとすることも可能である。

【００３０】

また、上記のDMEの直列的な供給のほか、DMEを分割してその一部を第１改質反応器１５Aと第２改質反応器１５Bとへ直列的に供給すると共に、残部を第２改質反応器１５Bへ並列的に供給するようにしてもよい。すなわち、熱交換器１２aの下流側でDMEを分割して、その一部を分岐配管１hへ導き、加熱炉１３の頂部を貫通させて加熱した後、第１改質反応器１５Aからの配管１fのガスと合流させて配管１gから第２改質反応器１５Bへ供給するようにしてもよい。このような複合的な供給とすることにより、第１改質反応器１５Aと第２改質反応器１５Bとにおける負荷を一層均等化させることが可能で、反応温度の均等化が容易になる。このような複合的な供給においても、原料のDMEに十分な量の水が含まれている場合には、外部からスチームを導入しない製造フローとすることができる。

【００３１】

メタン化反応器１６へ導かれる改質ガスは、同反応器１６内に充填されている触媒と接触され、改質ガスに含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素が前述の式（２）、（４）に示される反応によってメタンに転化され、改質ガスの発熱量の増大が行われる。このメタン化反応（メタネーション）は、従来からメタン化反応の触媒として知られている触媒、例えば特公昭６３－８８１０号公報に開示されているアルミナとニッケルと酸化バリウムとを含む触媒を使用して、 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度、 $5\sim 80\text{ kg/cm}^2$ の圧力の条件下に行われる。なお、図１においては、メタン化反応器１６は断熱型固定床式反応器として示した

が、後述するような流動層反応器または多管式反応器としてもよい。

【0032】

メタン化反応器 16 から導出された改質ガスは配管 1 m を経由し熱交換器 12 a へ導かれて原料 DME と熱交換され、更に配管 1 n を経て熱交換器 12 b へ導かれ冷却されて、配管 1 j から凝縮タンク 17 A へ導かれ、凝縮水が分離されて凝縮タンク 17 A の底部から排除される。更に、改質ガスは凝縮タンク 17 A と凝縮タンク 17 B を連結する配管 1 p の途中の冷却器 17 B R によって冷却され、凝縮タンク 17 B において凝縮水が更に分離され底部から排除される。

【0033】

水分の分離された改質ガスは凝縮タンク 17 B から配管 1 q を経て二酸化炭素吸収塔 18 の底部へ導入される。二酸化炭素吸収塔 18 では配管 1 y から頂部へ導入される灌液のアルカノールアミン水溶液と向流気液接触されて二酸化炭素が前述の式 (5) に示すように吸収される。従って、二酸化炭素の除去された改質ガスが都市ガス用原料ガスとして二酸化炭素吸収塔 18 の塔頂の配管 1 r から取り出される。そして、その途中で DME が増熱剤として添加され都市ガスとして発熱量の調整が行われる。すなわち、DME はその配管 1 a から分岐された配管 1 z を経由して気化器 10 へ送られて気化され、バルブ 10 V を介して改質ガスの配管 1 r の途中に添加される。なお、原料としてメタノールその他のアルコール類や水を含む粗 DME を使用する場合には、これを増熱剤として使用することは出来ないで、その場合には、別途、純度の高い DME、その他の増熱剤を添加することが必要となる。

【0034】

他方、二酸化炭素吸収塔 18 の底部から抜き出される高濃度に二酸化炭素を吸収したアルカノールアミン水溶液は配管 1 s から熱交換器 12 c を経由して配管 1 t からアルカノールアミン再生塔 19 の頂部へ導入される。アルカノールアミン再生塔 19 の底部の液は配管 1 u によって熱交換器 12 b へ送られて加熱され、配管 1 v を経て戻されており、加熱されたアルカノールアミン水溶液は吸収している二酸化炭素を放出するので、放出された二酸化炭素はアルカノールアミン再生塔 19 の塔頂から配管 1 w を経て排出され、塔底からは二酸化炭素を放出し

て再生されたアルカノールアミン水溶液が抜き出され、ポンプ 1 9 P によって配管 1 x から熱交換器 1 2 c を経由し、途中の冷却器 1 9 R で冷却されて、配管 1 y から二酸化炭素吸収塔 1 8 の頂部へ灌液として戻される。なお、図 1 においては二酸化炭素の除去にアルカノールアミン水溶液による吸収を例示したが、これ以外の方法を採用してもよいことは勿論である。

【 0 0 3 5 】

(第 2 の製造フロー例)

図 2 は実施の形態の第 2 の製造フロー例を示す図であり、原料に水を含む粗 DME が使用され、改質反応器には流動層反応器が採用されている。図 2 を参照して、粗 DME 貯槽 2 1 からポンプ 2 1 P によって配管 2 a へ抜き出される粗 DME は熱交換器 2 2 a において気化され、配管 2 b を経て加熱炉 2 3 へ導入され加熱される。加熱された粗 DME は配管 2 c を経由して内部冷却手段 2 5 C を備えた流動層反応器 2 5 の底部へ導入され、粉体状の触媒 C を下方から吹き上げて流動化させつつ接触し、DME は前述の式 (1)、(2)、(3)、(4) に示す反応を生じて改質される。使用される触媒の構成成分、改質反応の温度、圧力は第 1 の製造フロー例の場合と同様である。流動層反応器 2 5 の頂部から取り出される改質ガスは配管 2 d を経て熱交換器 2 2 b を通過し、配管 2 e から熱交換器 2 2 a を通過して冷却される。改質ガスは更に、配管 2 f の途中に設けられている冷却器 2 6 R で冷却され、凝縮タンク 2 6 に至って凝縮水が分離され底部から排出される。

【 0 0 3 6 】

凝縮タンク 2 6 を出た改質ガスは配管 2 g から選択的膜分離装置 2 7 へ導かれ、内部にセットされたポリイミドの選択的分離膜に接して二酸化炭素のみが選択的に透過することにより分離される。すなわち、選択的膜分離装置 2 7 内には外径 1 mm 程度のポリイミドの中空糸を多数本束ねた中空糸膜モジュールがセットされており、配管 2 g からの改質ガスは中空糸の外側へ供給されることにより、改質ガス中の二酸化炭素のみが中空糸の壁を透過し、中空糸内へ分離される。そして、分離された二酸化炭素は配管 2 h から排除され、二酸化炭素が除去された改質ガスは配管 2 j、熱交換器 2 2 b を経由して配管 2 k を送られ、その途中の

冷却器 2 8 R で冷却されて、凝縮タンク 2 8 で凝縮水が分離されて底部から排出される。凝縮水の分離された改質ガスは都市ガス用原料ガスとして配管 2 n から送られるが、その途中で純 DME が増熱剤として添加され発熱量の調整が行われる。すなわち、原料の粗 DME は水を含んでおり、増熱剤としては使用できないので、別に設けた増熱剤貯槽 2 4 からポンプ 2 4 P によって増熱剤としての DME が抜き出されて配管 2 p を送られ、途中の気化器 2 0 において気化され、バルブ 2 0 V を介して改質ガスの配管 2 n の途中に添加される。なお、増熱剤として LPG を用いることも可能である。

【 0 0 3 7 】

なお、流動層反応器 2 5 によれば改質反応の反応熱が比較的除去され易いので、図 2 は水を含む粗 DME を原料とし、外部からはスチームを導入しない製造フローとして示したが、反応系の冷却に外部からスチームを導入するようにしてもよいことは勿論である。また、二酸化炭素の除去に選択的膜分離装置 2 7 を採用して組み合わせたが、これ以外の除去方法を採用してもよい。更には、図 2 においては、改質ガスに含まれている水素、一酸化炭素、および二酸化炭素のメタン化を行わない都市ガスの製造フローを示したが、メタン化を組み合わせてもよいことは言うまでもない。

【 0 0 3 8 】

(第 3 の製造フロー例)

図 3 は実施の形態の第 3 の製造フロー例を示す図であり、改質反応器には多管式反応器が使用されている。図 3 において、DME 貯槽 3 1 からポンプ 3 1 P によって配管 3 a へ抜き出される DME は熱交換器 3 2 a において気化され、配管 3 b を経て加熱炉 3 3 の底部へ導入されて加熱された後、配管 3 e を経て多管式反応器 3 5 に設けられた多数本の反応管 3 5 T 内へ導かれる。一方、水貯槽 3 4 からポンプ 3 4 P によって抜き出される水は配管 3 c によって加熱炉 3 3 へ送られるが、配管 3 c が加熱炉 3 3 内を通過する部分 3 d においてスチーム化され、配管 3 f を経て多管式反応器 3 5 のジャケット 3 5 J へ導かれる。すなわち、多管式反応器 3 5 は触媒が充填された多数本の反応管 3 5 T とそれらの反応管 3 5 T の外側のジャケット 3 5 J とからなっており、ジャケット 3 5 J 内の熱水ある

いはスチームは反応管 3 5 T を冷却して配管 3 g から取り出された後、DME の配管 3 b の途中へ導かれて合流される。

【 0 0 3 9 】

すなわち、配管 3 b 内の DME はスチームと共に加熱炉 3 3 の底部へ導入されて加熱された後、配管 3 e を経て多管式反応器 3 5 へ導かれ、多数本の反応管 3 5 T 内の触媒に接触し、前述の式 (1)、(2)、(3)、(4) に示す反応を生じ改質される。各反応管 3 5 T 内に充填される触媒の種類、改質反応の温度、および圧力は第 1 の例の場合と同様である。配管 3 h から取り出される改質ガスは熱交換器 3 2 b を経由して配管 3 j へ送られる。そして更に熱交換器 3 2 a を経由して配管 3 k へ送られ、その途中の冷却器 3 6 R で冷却されて凝縮タンク 3 6 に至り、凝縮水が分離されて底部から排出される。凝縮水の分離された改質ガスは配管 3 n を経て圧カスイング吸着装置 3 7 へ導かれて二酸化炭素が吸着除去される。すなわち、圧カスイング吸着装置 3 7 においては吸着剤としてモレキュラーシーブが充填され、 $5 \sim 80 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力下で二酸化炭素を吸着し、常圧ないし減圧下で二酸化炭素を脱着させる吸着塔が複数本内蔵されており、切り替えて使用される。そして脱着された二酸化炭素は配管 3 p から排出され、二酸化炭素の除去された改質ガスは配管 3 q から取り出される。

【 0 0 4 0 】

二酸化炭素が除去された改質ガスは配管 3 q から熱交換器 3 2 b に至って予熱され、配管 3 r を経て多管式反応器であるメタン化反応器 3 8 へ導かれる。メタン化反応器 3 8 の多数本の反応管 3 8 T 内にはメタン化反応の触媒が充填されており、そのジャケット 3 8 J には内部冷却手段 3 8 C によって熱水あるいはスチームが冷却用に流されている。すなわち、二酸化炭素が除去された改質ガスは多数本の反応管 3 8 T 内の触媒に接触することにより、含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素が前述の式 (2)、(4) に示した反応によってメタンに転化され、改質ガスの発熱量の増大が行われる。このメタン化反応に使用される触媒の種類、メタン化反応の温度、圧力は第 1 の例の場合と全く同様である。

【 0 0 4 1 】

なお、この第 3 の製造フロー例においては二酸化炭素を除去した後に、水素と

一酸化炭素とのメタン化を施しており、前述の第1の製造フロー例におけるメタン化後の二酸化炭素の除去とは順序を逆に行っている。基本的にはそれらの順序は問わないが、含まれている水素と一酸化炭素との濃度に比較して二酸化炭素の濃度が大である場合には、二酸化炭素の除去を先に行うことによって、水素と一酸化炭素とのメタン化の反応率を向上させることができる。また逆に、水素と一酸化炭素との濃度が二酸化炭素の濃度より大である場合には、水素と一酸化炭素とのメタン化を先に行なうことにより、二酸化炭素の除去工程における水素と一酸化炭素とのロスを防ぎ得るほか、二酸化炭素のメタン化も併行して行うことができる。

【0042】

メタン化反応器38を出た改質ガスは配管3sから、その途中の冷却器39Rで冷却され、凝縮タンク39に至って凝縮水が分離されて底部から排除される。凝縮水の分離された改質ガスは都市ガス用原料ガスとして配管3uから取り出されるが、配管3uの途中においてDMEが増熱剤として添加されて都市ガスとして発熱量の調整が行なわれる。すなわち、DMEの配管3aから分岐された配管3zを経由してDMEが気化器30へ送られて気化され、バルブ30Vを介して改質ガスの配管3uの途中へ添加される。

【0043】

【実施例】

以下、前記の第1、第2、第3の製造フロー例に基づいて実施したプロセスシミュレーションおよび反応実験の結果を説明する。

【0044】

(実施例1)

図1の第1の製造フローをもとに、DMEを $400\text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ （毎時18.4トン）供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。この例では外部よりスチームを $1000\text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ （毎時18トン）を導入し、DMEは第1改質反応器および第2改質反応器へ各々 $200\text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{h}$ ずつ分割供給するものとする。

【0045】

① 第1改質反応器

第1改質反応器は断熱型反応器であり、入口圧力を $20 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、入口温度を 300°C とし、表2の [1e] の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒………NiOとして60重量%のニッケル、 CeO_2 として25重量%のセリウム、ならびに15重量%のアルミナを粉末状態から径3mm、長さ3mmのペレットに打錠成型した触媒（以下、触媒Aと呼ぶ）を200cc充填した。

W/F ……0.5kg触媒・h/kgDMEとした。

ここで、 W/F はDMEまたは粗DMEの単位重量供給速度（kg/h）当たりの触媒重量（kg）であり、以後の例でも同様の定義を用いる。

反応器……外部との熱の授受を実質的に排除した断熱構造をもつ内径21.4mm、長さ1.5mのステンレス製反応器を用いた。熱電対によって触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心に外径3mm、内径2mmのステンレス製のチューブを挿入した（以下、実験用反応器Aと呼ぶ）。

【0046】

【表 2】

第 1 の製造フローにおける物質収支例

	1 e		1 f		1 g		1 k		1 m		1 r	
	第 1 改質 反 応 器 入 口 ガ ス	第 1 改質 反 応 器 出 口 ガ ス	第 2 改質 反 応 器 入 口 ガ ス	第 2 改質 反 応 器 出 口 ガ ス	第 2 改質 反 応 器 出 口 ガ ス	メタン化 反 応 器 出 口 ガ ス	都市ガス用 原 料 ガ ス					
	[kg・mol/h]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	[kg・mol/h]	[mol%]	
DME メタノール CH ₄ H ₂ CO CO ₂ H ₂ O	200.0	0.0	0.0	200.0	11.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	0.0	246.8	16.4	246.8	14.5	532.3	27.5	583.2	31.8	583.2	86.7	
	0.0	203.6	13.5	203.6	11.9	250.8	13.0	66.1	3.6	66.1	9.8	
	0.0	9.3	0.6	9.3	0.5	20.1	1.0	1.3	0.1	1.3	0.2	
	0.0	143.9	9.6	143.9	8.4	247.6	12.8	215.6	11.8	19.0	2.8	
	1000.0	902.9	59.9	902.9	52.9	884.7	45.7	967.6	52.8	3.4	0.5	
合計	1200.0	1506.4	100.00	1706.4	100.0	1935.5	100.0	1833.7	100.0	672.9	100.0	
温度 (°C) 圧力 (kg/cm ² G)	300	545	285	545	545	280*/400	40					
	20.0		18.5		17.0**)	14.0						

*) 入口温度
**) 入口圧力

【0047】

反応に先立ち、常圧下、350℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度300℃で反応を行なった結果、触媒層出口での温度は545℃まで上昇した。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応しており、表2の[1f]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

【0048】

② 第2改質反応器

第2改質反応器も断熱型反応器であり、入口圧力を18.5 kg/cm² Gとし、表2の[1f]の組成と流量を持つガスに、更にDMEを200 kg・mol/hを添加した表2の[1g]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。実験用反応器Aに触媒Aを200 cc充填し、W/Fは0.5 kg触媒・h/kg DMEとした。反応に先立ち、常圧下、350℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度を285℃として反応を行なった結果、触媒層出口での温度は第1改質反応器での実験と同じ545℃まで上昇した。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応して表2の[1k]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

【0049】

③ メタン化反応器

第2改質反応器からのガスを280℃まで冷却し、断熱型反応器であるメタン化反応器の入口圧力が17 kg/cm² Gとして、表2の[1k]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。

実験用反応器Aに、NiOとして35重量%のニッケル、MgOとして12重量%のマグネシウム、ならび53重量%のアルミナを粉末状態から径3 mm、長さ3 mmのペレットに打錠成型した触媒を50 cc充填した。

なお、ガス空塔速度、すなわち単位触媒層容積(m³)あたりの原料ガス供給速度(Nm³/h)は15000 h⁻¹とした。

反応に先立ち、常圧下、280℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処

理を行なった。そして入口温度はそのまま 2 8 0℃として反応を行なった結果、触媒層出口での温度は 4 0 0℃まで上昇した。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、表 2 の [1 m] のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

【 0 0 5 0 】

④ 二酸化炭素の除去

メタン化反応器の出口ガスを冷却し理論段 1 5 段の吸収塔で二酸化炭素を除去するプロセスシュミレーションを行なった。吸収液としてモノエタノールアミン溶液を吸収液として用い、塔頂の温度 4 0℃、圧力 1 4 k g / c m² G の条件下でガス中の二酸化炭素は 9 1 . 2 % 除去され、表 2 の [1 r] に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

一日あたりに得られる都市ガス用原料ガスの流量は 3 6 万 N m³ である。

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

図 2 の第 2 の製造フローをもとに、DME を 6 5 重量%、メタノールを 9 重量%、水を 2 6 重量% 含む粗 DME を毎時 2 8 . 2 トン供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。供給原料中に含まれる DME は毎時 4 0 0 k g · m o l (毎時 1 8 . 4 トン) である。この例では外部からスチームを導入しないものとする。

【 0 0 5 2 】

① 改質反応器

改質反応器は内部冷却手段を有する流動層反応器を用いるとして、入口圧力が 3 0 k g / c m² G、入口温度を 3 0 0℃とし、表 3 の [2 c] の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒…………… 2 重量% のルテニウムを平均径が 8 0 μ m のアルミナ粉末に担持させた触媒を 1 5 0 0 c c 充填した。

反応器…………… 反応器本体は内径 5 3 . 1 m m、高さ 1 . 5 m のステンレス製で、反応器下部には原料ガスを触媒層へ均一に分散するための焼結金属フィルターが溶接されている。反応器上部には触媒粉

末の飛散を防止するために内径 1 0 2 . 3 m m、高さ 7 0 c m の拡大部が設置されている。反応器内部には除熱のために全長 7 m で外径 3 m m、内径 2 m m のステンレス製チューブをコイル状に巻いた内部冷却器を設置し、その中を 1 4 0 ℃ に加熱した熱水を流通させながら反応熱の除去を行なった。触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心に外径 3 m m、内径 2 m m のステンレス製のチューブを挿入した。

W / F …… 2 . 0 k g 触媒 · h / k g 粗 D M E とした。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

第 2 の製造フローにおける物質収支例

	2 c		2 d		2 n	
	改質反応器 入 口 ガ ス		改質反応器 出 口 ガ ス		都市ガス用 原 料 ガ ス	
	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]
DME	400.0	45.5	0.0	0.0	0.0	0.0
メタノール	80.0	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	0.0	657.1	49.6	635.9	98.3
H ₂	0.0	0.0	11.5	0.9	0.0	0.0
CO	0.0	0.6	0.2	0.0	0.0	0.0
CO ₂	0.0	0.0	222.7	16.8	11.1	1.7
H ₂ O	400.0	45.5	434.4	32.8	0.0	0.0
合計	880.0	100.0	1325.9	100.00	647.0	100.0
温度 (℃)	300		330		40	
圧力 (kg/cm ² G)	30.0				25.0	

【 0 0 5 4 】

触媒の前処理を行わずに直ちに反応を行なった結果、触媒層全体の温度は 330℃で均一であった。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEとメタノールは全て反応しており、表3の[2d]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

【0055】

② 二酸化炭素の除去

改質反応器の出口ガスを 40℃まで冷却して、 $25\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の条件下でポリイミド中空糸膜によって二酸化炭素を除去するプロセスシミュレーションを行なった。その結果、表3の[2n]に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

1日あたりに得られる都市ガス用原料ガスの流量は 35 万 Nm^3 である。

【0056】

(実施例3)

図3の第3の製造フローをもとに、DMEを $400\text{ kg}\cdot\text{mol/h}$ (毎時 18.4 トン) 供給して都市ガスを製造する実施例を説明する。この例では外部よりスチームを $600\text{ kg}\cdot\text{mol/h}$ (毎時 10.8 トン) 導入する。

【0057】

① 改質反応器

改質反応器は多管式反応器であり、入口圧力を $15\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、入口温度を 300℃とし、表4の[3e]の組成を持つ原料ガスを用いて以下の様な条件で反応を行なった。

触媒……… 2 wt % のルテニウムを径 3 mm、長さ 8 mm の押出成形品のアルミナ担体に担持した触媒を 200 cc 充填した。

W/F……… $1.5\text{ kg触媒}\cdot\text{h/kg DME}$ とした。

反応器……… 内径 21.4 mm、長さ 1.5 m のステンレス製反応器の外側に内径 81.1 mm のステンレス製のジャケットを設置し、その中を 140℃の熱水を流通させることによって反応熱の除去を行なうことができる実質的に等温型の反応器を用いた。熱電対によって触媒層の温度分布を測定するために、反応器の中心

に外径 3 mm、内径 2 mm のステンレス製のチューブを挿入した（以下、実験用反応器 C と呼ぶ）。

【 0 0 5 8 】

【表 4】

第3の製造フローにおける物質収支例

	3 e		3 h		3 q		3 s		3 u	
	改質反応器 入口ガス		改質反応器 出口ガス		P S A 出口ガス		メタン化 反応器 出口ガス		都市ガス用 原料ガス	
	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]	[kg·mol/h]	[mol%]
DME	400.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
メタノール	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₄	0.0	0.0	593.5	42.0	563.9	92.5	569.4	95.1	569.4	96.1
H ₂	0.0	0.0	25.4	1.8	24.2	4.0	2.4	0.4	2.4	0.4
CO	0.0	0.0	0.4	0.0	0.4	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
CO ₂	0.0	0.0	206.0	14.6	21.2	3.5	16.0	2.7	16.0	2.7
H ₂ O	600.0	60.0	587.5	41.6	0.0	0.0	10.7	1.8	4.4	0.7
合計	1000.0	100.00	1412.9	100.0	609.7	100.0	598.6	100.0	592.3	100.0
温度 (°C)	300		350		40		300*/300		40	
圧力 (kg/cm ² G)	15.0				13.0		10**)		9.0	

*) 入口温度
**) 入口圧力

【0059】

触媒の前処理を行わずに直ちに反応を行なった結果、触媒層出口では350℃

まで温度が上昇した。反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、DMEは全て反応しており、表4の[3h]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

【0060】

② 二酸化炭素の除去

改質反応器の出口ガスを40℃まで冷却して圧カスイング吸着(PSA)法によって二酸化炭素を除去するプロセスシュミレーションを行なった。圧カスイング吸着装置の圧力を13kg/cm²Gとする条件下で表4の[3q]に示すような流量と組成を持つ都市ガス用原料ガスが得られることが分かった。

【0061】

③ メタン化反応器

圧カスイング吸着装置から取り出されたガスを再び300℃まで加熱し、多管式反応器であるメタン化反応器の入口圧力が10kg/cm²Gとして、表4の[3q]の組成を持つ原料ガスを用いて反応実験を行なった。実験用反応器Cに、NiOとして10wt%のニッケル、BaOとして3wt%のバリウムを径3mm、高さ8mmのアルミナの押出成型品に担持させた触媒を150cc充填した。なお、ガス空塔速度は5000h⁻¹とした。

反応に先立ち、常圧下、300℃で水素ガスを流通させて8時間、触媒の前処理を行なった。そして入口温度はそのまま300℃として反応を行なった結果、触媒層出口では温度上昇は観測されず300℃であった。

反応器出口ガス組成の分析を行なった結果、表4の[3s]のような流量と組成を持つ出口ガスを得られることが分かった。

なお、メタン化反応器の出口ガスを40℃まで冷却することで、表4の[3u]に示すような組成の都市ガス原料ガスが一日あたりに32万Nm³得られる。

【0062】

【発明の効果】

本発明は以上に説明したような形態で実施され、次に記載するような効果を奏する。

【0063】

請求項 1 の都市ガスの製造方法によれば、原料のジメチルエーテルは改質反応で水を生じないので原料輸送の点で効率がよく、原料を蒸発させる場合にも水に対応する余分な熱エネルギーを必要としない。更には、ジメチルエーテルは硫黄成分を含まないので脱硫設備および水添脱硫用の水素の供給とリサイクルのための設備を必要とせず、また LNG のように極低温の貯蔵設備を必要しないので、都市ガスないしは LNG に替わる代替天然ガス等の製造、供給を中小規模で事業化することを可能とする。

【 0 0 6 4 】

請求項 2 の都市ガスの製造方法によれば、共存させるスチーム量を適切な範囲に設定することによって、ジメチルエーテルの改質反応の発熱による反応系の過度な温度上昇を抑制するとともに、改質反応器に供給される原料の加熱や、改質されたガスの冷却に要する熱エネルギーの過大な消費を抑制する。スチーム量を大とした場合の加熱、冷却に要する熱エネルギーの過大な消費を抑制する。また、請求項 3 の都市ガスの製造方法によれば、反応系の温度を所定の範囲内に制御することによって、ジメチルエーテルの改質反応の進行を円滑ならしめ、かつ触媒の劣化を防ぐ。

【 0 0 6 5 】

請求項 4 の都市ガスの製造方法によれば、発熱反応であるジメチルエーテルの改質反応に対し、中間に冷却手段を配して断熱型固定床式反応器を多段に設置すると共に、発熱を抑えるようにジメチルエーテルを供給するので、簡易な構造の反応器による都市ガスの製造を可能とする。また請求項 5 の都市ガスの製造方法によれば、発熱反応であるジメチルエーテルの改質反応に対し、反応熱を効果的に除去し得る流動層反応器または多管式反応器を使用するので、単段の反応器による製造を可能とする。

【 0 0 6 6 】

請求項 6 の都市ガスの製造方法によれば、ジメチルエーテルを原料とする改質ガスから含有されている不燃性の二酸化炭素を除去することにより、改質ガスの単位容積当りの発熱量を増大させる。また、請求項 7 の都市ガスの製造方法によれば、二酸化炭素の除去に実績のある方法によって二酸化炭素を除去するので製

造プロセスの操業を安定化させる。また、請求項 8 の都市ガスの製造方法によれば、改質ガスから二酸化炭素を除去するほかに、含まれている水素、一酸化炭素および二酸化炭素をメタン化させるので、改質ガスの発熱量を更に増大させる。また、請求項 9 の都市ガスの製造方法によれば、添加する増熱剤の量を選定して、最終的に製造される都市ガスの発熱量を所定の値に整合させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施の形態の第 1 の製造フロー例を示す図である。

【図 2】

同第 2 の製造フロー例を示す図である。

【図 3】

同第 3 の製造フロー例を示す図である。

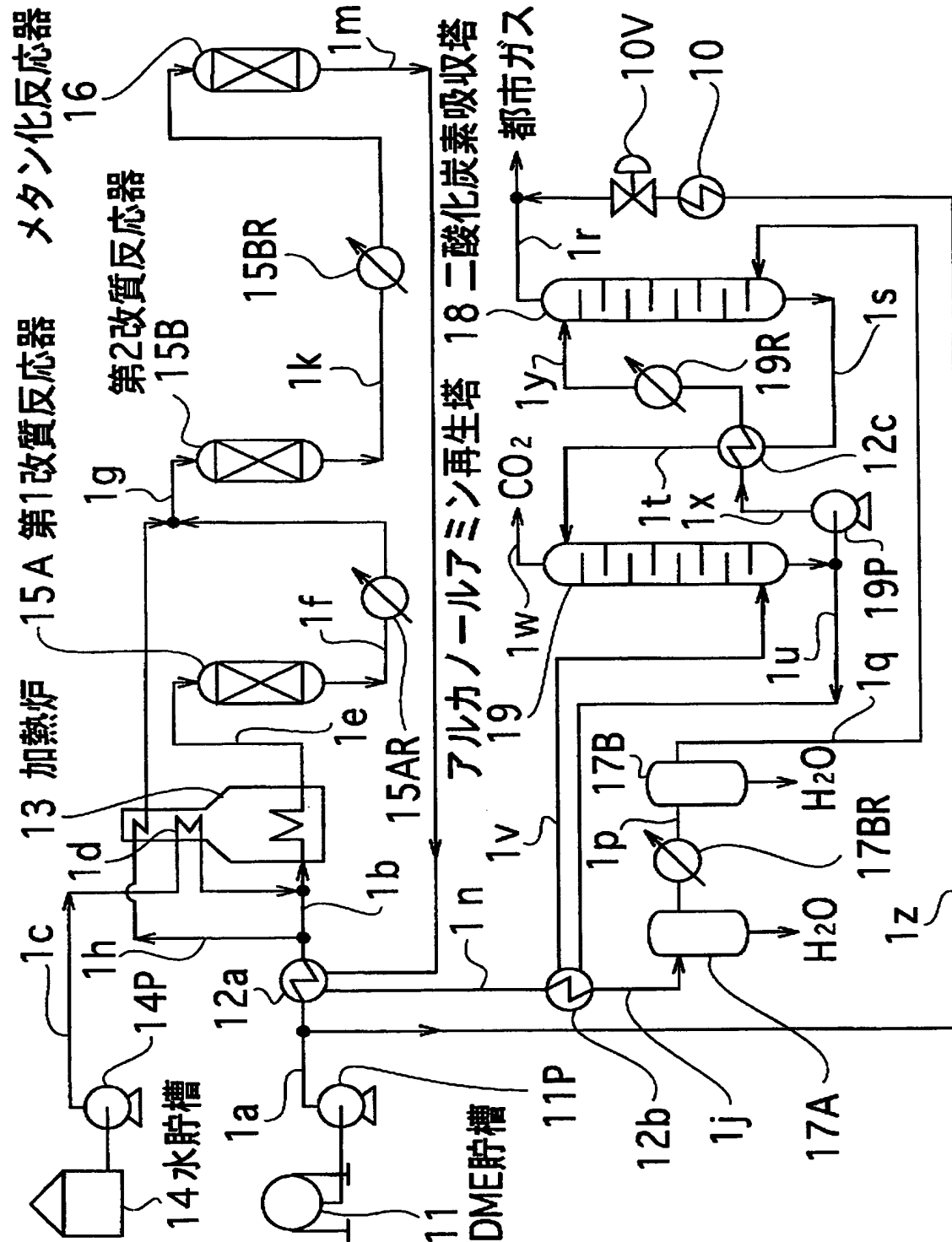
【符号の説明】

- 1 0 気化器
- 1 1 DME 貯槽
- 1 3 加熱炉
- 1 4 水貯槽
- 1 5 A 第 1 改質反応器
- 1 5 B 第 2 改質反応器
- 1 6 メタン化反応器
- 1 8 二酸化炭素吸収塔
- 1 9 アルカノールアミン再生塔
- 2 0 気化器
- 2 1 粗 DME 貯槽
- 2 3 加熱炉
- 2 4 増熱剤貯槽
- 2 5 改質反応器（流動層反応器）
- 2 7 選択的膜分離装置
- 3 0 気化器

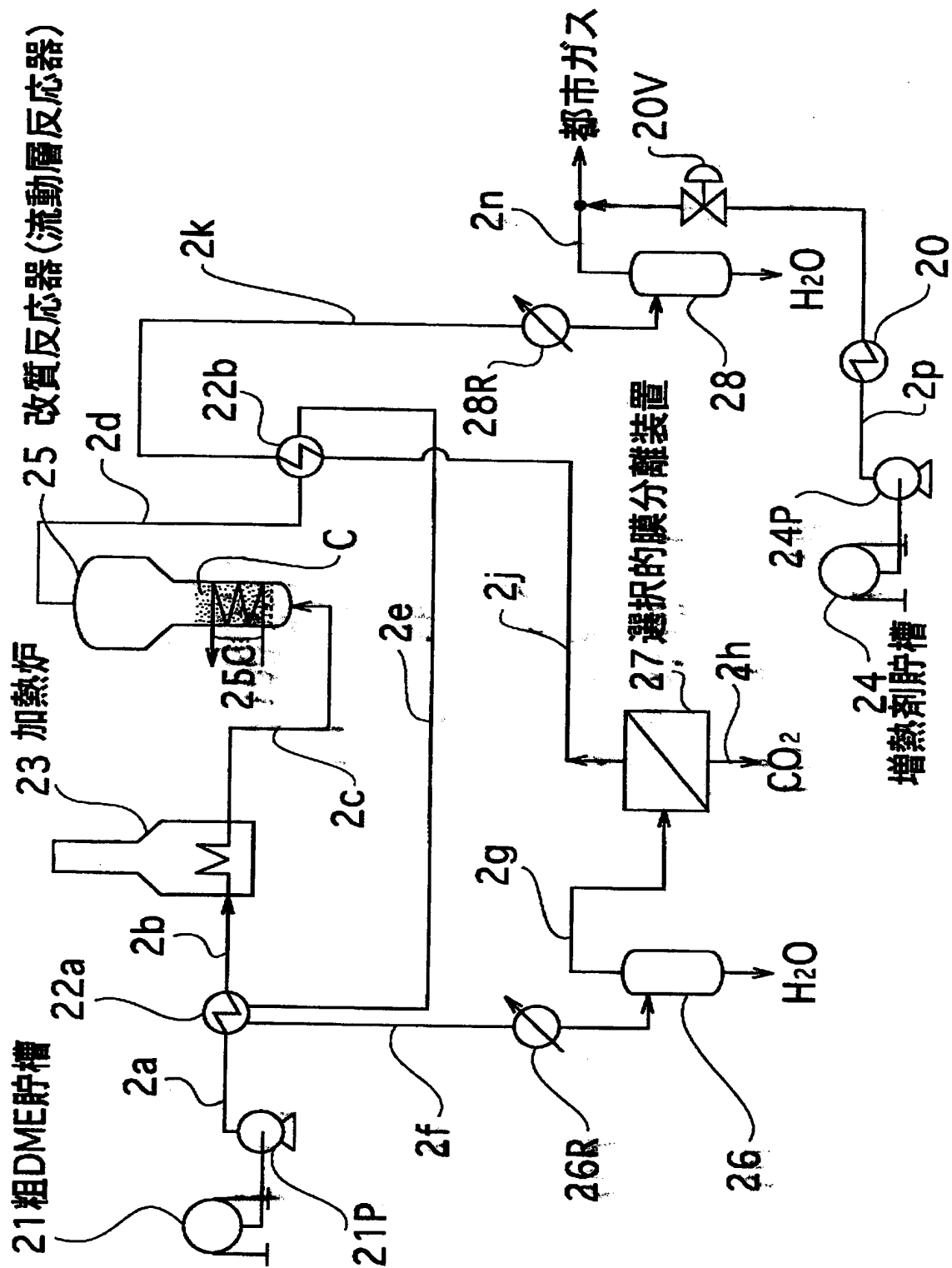
- 3 1 DME 貯槽
- 3 3 加熱炉
- 3 4 水貯槽
- 3 5 改質反応器 (多管式反応器)
- 3 7 圧カスイング吸着装置
- 3 8 メタン化反応器 (多管式反応器)

【書類名】 図面

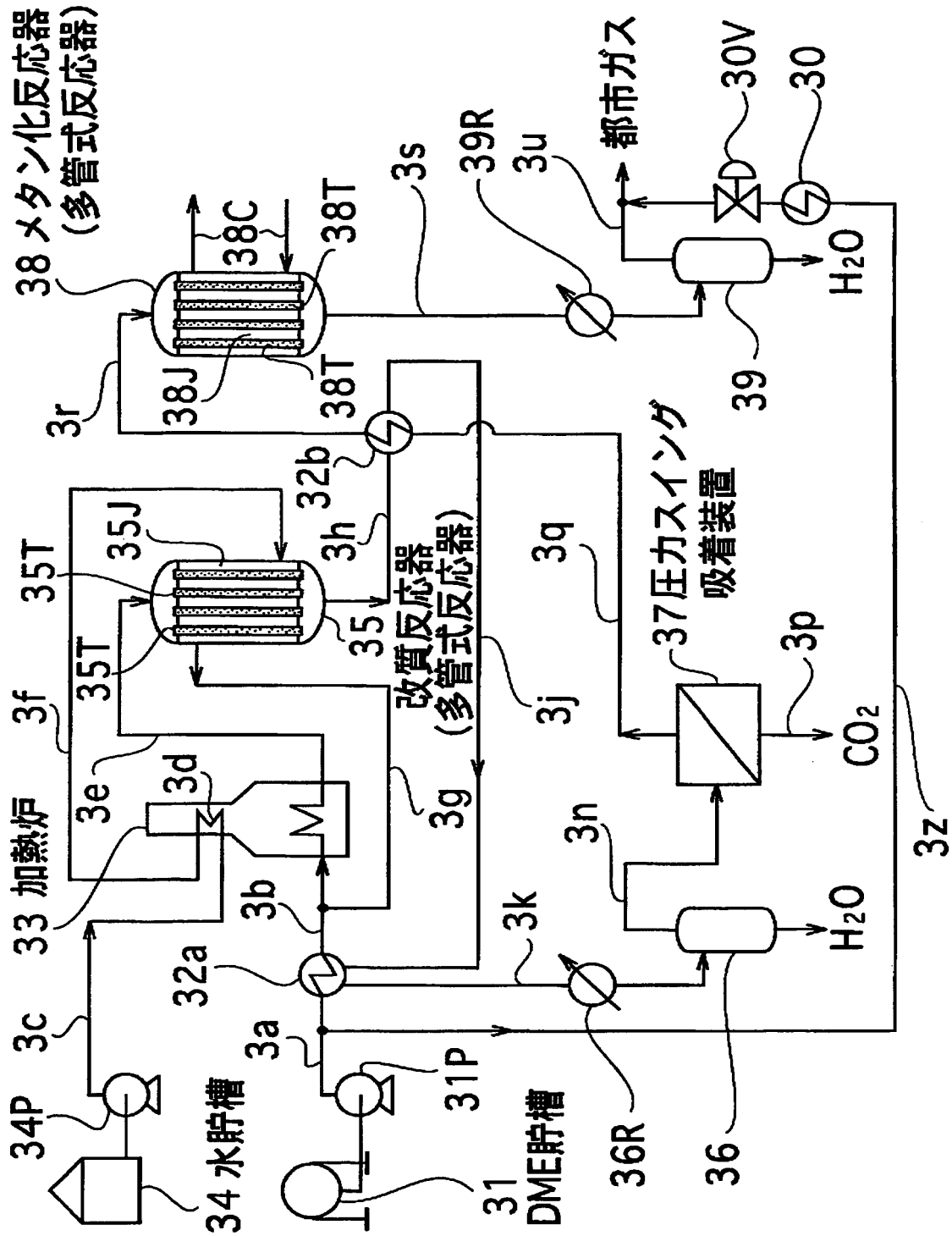
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原料に硫黄成分が含まれず脱硫設備が不要であり、メタノールを原料とする場合に比べて輸送効率が高く、また、蒸発に際して余分な熱エネルギーを必要とせず、中小規模の事業化にも適した都市ガスの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ジメチルエーテル（DME）を蒸発させスチームの存在下に加熱炉 3 3 で加熱し、多管式の改質反応器 3 5 へ導いて改質用触媒に接触させることにより、メタンを主体として、 CO_2 、 CO 、 H_2 を含むガスに改質させる。続いて、圧力スイング吸着装置 3 7 に導いて CO_2 を吸着除去した後、メタン化反応器 3 8 に導いて H_2 、 CO 、 CO_2 をメタン化させることにより、メタンを主成分とする都市ガス用原料ガスが製造される。最終的に原料の DME を増熱剤として添加し発熱量を調整し都市ガスとする。

【選択図】 図 3

特平 1 1 - 1 4 6 9 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 1 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名 日揮株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000147]

1. 変更年月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号
氏 名	伊藤忠商事株式会社

